

JP26-3319

A method for hardening fats and oils, which comprises performing hydrogenation using a nickel-copper carbonate catalyst containing a calcium compound and a magnesium compound, in the presence of a small amount of water if necessary.

19 D 31
(19 D 6)

日本國政府
特許公報

特許出願公告
昭26-3319

公告 昭 26.6.26 出願 昭 25.8.23 特願 昭 25-3789

出願人 發明者 上 野 誠 一 京都市伏見區葎屋町771
同 濱 田 茂 尾道市栗原町三軒家51

油 脂 の 硬 化 法

發明の性質及目的の要領

本發明は炭酸ニッケル銅觸媒にカルシウム化合物、マグネシウム化合物を存在させた觸媒を用ひ必要に應じて少量の水の存在の下に水素添加をすることを特徴とする油脂の硬化法にしてその目的とする所はこれによつて容易に硬化油及び酸價高き硬化油を製し得るにあり。

發明の詳細なる説明

従來油脂の硬化にはアルカリ、アルカリ土類金屬の存在は多くは有害と考へられたり然るにニッケル銅觸媒、例へばニッケル銅、炭酸鹽觸媒を還元又は未還元の状態にて油脂に混じ水素を以て加壓又は常壓下は於て硬化する際には之等金屬化合物の存在は必ずしも有害ならずして却つて有效なる場合あることを認めたり、之に依れば炭酸ニッケル銅を沈澱法に依りて製する際に殘存する炭酸アルカリ、苛性アルカリの少量の存在は有害なるよりも却つて有效なる場合あり又炭酸カルシウム酸化及水酸化カルシウムの存在は有效なるに依りて洗滌水に之を含有するものを選ぶことも考へられ又特に之を配合することに依りて觸媒の製法は従來よりも注意力の必要を減少し得る故經濟的にも大に有利となる。ニッケル銅の觸媒にコバルトマンガン等を配合する場合にも同様なり。又水の存在は多くは有利なり。由りてこの場合存在せしむるを有効とす。

實施例 1

大豆油50瓦に未還元の炭酸ニッケル銅觸媒1瓦を加へ溫度攝氏 200 度、常壓に於て水素氣中にて

攪拌のみによりて水素添加したるに2時間にして沃素價76.8、融點攝氏 29.0—300 度となれり、然るに同一條件にて未還元の炭酸ニッケル銅觸媒に0.5 瓦の炭酸カルシウムを添加したる觸媒にて水素添加せるものは第1回の實驗にては沃素價43.4融點攝氏53.5—56.0度となり、第2回の實驗にては沃素價21.6、融點攝氏62.0—62.5度となり又第3回の實驗にては沃素價31.1、融點攝氏58.5—61.0となれり而して實驗2及び3には少量の水分存在せり。

實施例 2

大豆油50瓦を採り之をオートクレーヴに入れ反應水素壓、14—15氣壓、溫度攝氏 180 にて未還元ニッケル銅觸媒 0.5 瓦を加へ、水素添加せるものは反應時間30分間に沃素價1.21融點攝氏66.6—68.9度となり、之と同一條件にて0.25瓦の炭酸カルシウムを加へたるものは時間20分間に沃素價1.21、融點攝氏68.5—70.3度となれり此場合沃素價は兩者共に實驗誤差の範圍に於て同様に零に近きを以て同一と見做すことを得べし即ち炭酸カルシウムの添加によりて幾分效果あることを見る。

尙炭酸マグネシウムを用ふるも略同様の結果を得たり

特許請求の範圍

本文に詳記する如く炭酸ニッケル銅觸媒にカルシウム化合物、マグネシウム化合物を存在させた觸媒を用ひ必要に應じて少量の水の存在の下に水素添加をすることを特徴とする油脂の硬化法

① 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—215397

⑪ Int. Cl.³
C 11 C 3/12
// B 01 J 23/56
23/74
35/10

識別記号

庁内整理番号
6556—4H
7624—4G
6674—4G
7624—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)12月5日

発明の数 1
審査請求 有

(全 9 頁)

⑭ 食用油脂の連続選択的還元

⑮ 特 願 昭58—90566

⑯ 出 願 昭58(1983)5月23日

⑰ 発 明 者 ブルース・アーウィン・ローズ
アメリカ合衆国60076イリノイ
・スコキー・オールド・オー
チャード・コート10116番地

⑱ 出 願 人 ユーオーピー・インコーポレイ
テッド

アメリカ合衆国イリノイ・デス
・プレインズ・アルゴンクイン
・アンド・マウント・プロスペ
クト・ローズ—ユーオーピー・
プラザ10番地

⑲ 代 理 人 弁理士 月村茂 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

食用油脂の連続選択的還元

2. 特許請求の範囲

1. 食用油脂流を約150～約260℃の温度で、約150 psig (1000 kPa ゲージ) 以下の圧力の水素の存在下に、表面積が約10 m²/g 未満で、且つ細孔容積が約0.1 ml/g 未満のα-アルミナ上に支持された、周期律表第Ⅷ族から選ばれた接触的に活性な金属を主成分とする固定触媒と接触せしめ、ついで得られた水素化製品を回収することを特徴とする食用油脂の連続選択的水素化法。

2. 前記食用油脂が液状植物油である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 前記液状植物油が大豆油、綿実油、菜種油、サンフラワー油、コーン油、サフラワー油、及びヤシ油の液状留分よりなる群から選ばれた特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. 前記油が大豆油であり、且つ前記触媒との

接触が約10～30単位の水素価に低下するに十分な時間維持される特許請求の範囲第2項記載の方法。

5. 第Ⅷ族から選ばれた接触的に活性な金属がニッケル及びコバルトよりなる群から選ばれた特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 触媒が周期律表第Ⅷ族から選ばれた接触的に活性なゼロ価の金属を約1～25%含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. 表面積が約5 m²/g 未満である特許請求の範囲第1項記載の方法。

8. 表面積が約3 m²/g 未満である特許請求の範囲第6項記載の方法。

9. 細孔容積が約0.05 ml/g 未満である特許請求の範囲第1項記載の方法。

10. α-アルミナが更に約0.6 ml/g 未満の粗孔容積を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

11. 前記粗孔容積が約0.3 ml/g 未満である特許請求の範囲第9項記載の方法。

12. 接触が上向き流方式で行なわれる特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

二、三の食用油はそのまま使用されるが、大部分は水素化するか或いは硬化させてから使用することが非常に多い。このような水素化の理由は最終製品の安定性を向上させるためである。例えば加工大豆油は酸化を受け易いので、貯蔵中は室温でも官能性が低下する結果となる。この油は例えばフライ用として高温で使用する場合には酸化による官能性低下の影響は更に顕著になる。

酸化的劣化の原因は通常、高度に不飽和な成分、例えば大豆油中のトリエン部分、即ちリノレート存在である。このような成分を大部分除去する部分水素化によつて得られる製品の酸化安定性（酸化に対する安定性）を著しく増加せしめ、これにより貯蔵を容易にし、また高温においても支障なく使用できるようになる。理想的にはこの水素化はシスからトランスに異

性化することなく、トリエンのみをジェン、即ちリノレートに還元するというきわめて特定のであることが望ましい。しかし実際にはこの目的は達成されていない。

本発明の主題である脂肪及び油は以下まとめて脂肪材料という。これらの脂肪材料は脂肪酸のグリセリドであつて、そのうちのいくつかは飽和し、またいくつかは不飽和のものである。植物油の中、主な飽和脂肪酸はラウリン酸（12：0）、ミリスチン酸（14：0）、パルミチン酸（16：0）、ステアリン酸（18：0）、アラキジン酸（20：0）及びベヘン酸（22：0）である。記号、例えば“18：0”とは炭素数18で、且つ2重結合0の枝分れしていない脂肪酸を意味する。植物油のうち主な不飽和脂肪酸はモノ不飽和物とポリ不飽和物とに分類できる。前者の主なものはオレイン酸（18：1）及びエルシン酸（22：1）であり、後者の主なものはジェン、即ちリノール酸（18：2）及びトリエン、即ちリノレン酸（18：3）である。未硬化

植物性油脂は事実上独占的にシス不飽和酸を含んでいる。

部分水素化については最終目的はトランス酸や飽和物を伴うことなくトリエンをジェンに還元することである。実際に部分還元はトリエン及びジェンの両者を低下させ、モノエン、飽和物及びトランス体レベルを増加させるのが観察されている。部分水素化製品自体は例えば10℃で貯蔵しても沈降は勿論、不透明化も比較のない方が望ましいので、このような水素化においては飽和酸やトランス酸の生成は困つた問題である。これら固体の除去（その相対量は固体脂肪指数SFIによつて測定される）は粘着板からセラチン状固体を分離するために大きな損失を伴う比較的高コストで不十分な方法である。この種の固体は大部分、少なくとも炭素数18の主カルプリット（predominant culprits）を有する少なくとも1個の飽和脂肪酸部分及び／又はトランスモノ不飽和脂肪酸部分を含むトリグリセリドからなつていることが知られている。

更に脂肪酸の分析は飽和な分析手段に過ぎない、即ち例えば大豆油の2種の水素化製品は異なつたSFI値を示す一方、事実上同一の脂肪酸分析値を示すことも知られている。これはトリグリセリド中の飽和部分の分布が主要であるから生じるのである。大豆油中のジ飽和トリグリセリドの溶解度はモノ不飽和トリグリセリドの2倍よりはるかに低い。またモノ不飽和トリグリセリドの溶解度はこのトリグリセリドの他の脂肪酸部分がモノ不飽和のものか、ジ不飽和のものか等に依存し得るし、また飽和部分がトリグリセリドの1つ又は2つの位置にあるかどうかにも依存し得る。従つて食用油脂の水素化は主として経験的プロセスであり、その分析手段は脂肪酸の分析によつて支持された固体脂肪指数（SFI）を含んでいる。固体脂肪指数の選択性について所望の結果を得る際の難点は主として水素化をバッチ式プロセスに限定するという点であつた。特に固定床タイプでバッチプロセスから連続プロセスに移行させるのは概念的には

容易であるが、種々の障害のあることが当業者に認識されている。

こうして米国特許第 2,971,016 号には流動床中での不飽和脂肪酸及びエステルの蒸気相水素化について記載されている。これによれば液相水素化の欠点及び固体床触媒の使用が避けられる。蒸気相水素化は油脂に対しては実行不可能であることが認識されている。米国特許第 3,634,471 号の連続プロセスは油と懸濁触媒との混合物が底面から油流に対し向流で入った水素と共に一連の孔開きプレートの最上表面に設けられた曲つた通路に沿って流れ、前記各種プレートに沿って最小値混合することに基づくものである。米国特許第 3,792,067 号に記載された、工業的利用の限定されたプロセスは液相が触媒を懸濁させた油よりなる、最小限の逆混合を伴った気-液の乱流 2 相流に基づくものである。米国特許第 3,823,172 号及び第 3,988,329 号には懸濁触媒を含む油流を大きな剪断力にかける連続水素化プロセスが記載されている。米

国特許第 3,444,221 号には複数個の反応室を用いて液（触媒懸濁油）と気相との比を高くした連続プロセスが記載されている。

後者の 4 つの文献に記載されたプロセスはいずれも部分水素化油から過剰のような方法で懸濁触媒を除去するため付加的な単位プロセスを必要とするという共通の欠点がある。この単位プロセスは実質的な製品ロスを伴ない、比較的大量の過剰剤を要し、従つて更に処理コストがかかる上、その後の処理の問題がある。固定床連続操作を用いれば触媒除去の必要がなくなるので、このような操作方式はきわめて好ましい。米国特許第 3,123,626 号及び第 3,123,627 号には夫々、粗孔シリカ支持体上に、硫酸又は窒素を触媒毒とするニッケルを用いた固定床プロセスが記載されている。この方法が成功したのは少くとも一部は支持体の大きな孔隙に触媒を含有させたことによるものである。固定床水素化とは対立する方法が米国特許第 4,163,750 号に記載されている。ここではニッケル及びコ

バルトを含む金属を支持体粒子のほぼ全外面に沈着させている。支持体自体は多孔質でよく、実際に多孔質カーボンのような多孔質支持体の方がステンレススチールのような非多孔質支持体に比べて有利である。この方法を成功させるには金属の表面沈着法が重要と考えられるが、このような沈着法は開示されていないと思われる。

食用油の還元触媒としてコバルトを用いた報告は余りない。米国特許第 4,169,101 号には食用油の水素化触媒としてジコバルトオクタカルボニルの分解によつて得られる微小金属の鉄磁気コバルトを用いることが記載されている。このプロセスは選択的水素化を特徴としているが、そこに示されたデータからはこの記載が誤りであることを示している。この特許に記載された還元においては 7.8 % 以下のステアレート (18:0) レベルがなく、またこのように比較的高い飽和レベルでもトリエン含有量は 2.4 % であることに注目すべきである。従つてこの従

来技術の方法が従来、普通の用語として使われているような食用油の選択的水素化を構成するかどうか疑問であり、この従来技術はそこに定義されているように選択的でないことは明らかである。

本発明に関しては大豆油の沃素価を約 10 ~ 約 30 単位に低下せしめると共に、付随する飽和物の増加量を約 1.5 % 未満とし、且つトリエンレベルの減少量を少くとも 3 % とし、一万、部分水素化製品の固体脂肪指数が 50 F (10 C) で約 5 ± 1 未満、70 F (約 21.1 C) で約 2 ± 0.5 未満、80 F (約 26.6 C) で 1.0 ± 0.5、及び 92 F (約 33.3 C) で 0 ± 0.2 であれば食用油の水素化法は選択的である。

この選択的水素化という定義は特定食用油の沃素価を特定値迄低下させることを利用するものであるが、選択的水素化は沃素価を大巾に低下させたり、他の食用油を生じたりすることもあり得ることを明確に認識し、また理解すべきである。即ち本発明は選択的水素化の定義条件

によつて選択的水素化を限定するものではない。

本発明は表面積が小さく、且つ多孔率の小さい α -アルミナが食用油脂の固定床水素化における水素化条件では鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金を含む周期律表第Ⅷ族から選ばれた接触的に活性なゼロ価金属に対して有効な支持体として作用し、所望の選択率で部分加水分解製品を与えるという知見に基づくものである。この知見は従来技術では知られていないと思われるが、従来の多孔質支持体についての要求とは著しく異なるものである。

本発明の目的は連続プロセスによる食用油脂の選択的水素化法を提供することである。一つの実施態様は食用油脂を、表面積の小さい α -アルミナ上に浸漬した周期律表第Ⅷ族から選ばれた接触的に活性なゼロ価金属を主体とする水素化触媒の固定床と接触せしめることにより食用油脂を水素化するというものである。特定の実施態様では周期律表第Ⅷ族から選ばれた金属

は α -アルミナに対し約1〜約25%のレベルで存在する。好ましい実施態様では鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金を含む周期律表第Ⅷ族から選ばれた接触的に活性なゼロ価の金属はコバルト又はニッケルである。ニッケルは特に好ましい。更に特定の実施態様ではアルミナは約5 m^2/g の表面積を有している。なお更に特定の実施態様では食物油脂は固定床に上向きに通される。

本発明の主題は食用油脂流を約150〜約260°Cの温度で、約150 psig (1000 kPa ゲージ)以下の圧力の水素の存在下に、表面積が約10 m^2/g 未満で、且つ細孔容積が約0.1 ml/g未満の α -アルミナ上に支持された、周期律表第Ⅷ族から選ばれた接触的に活性な金属を主成分とする固定触媒と接触せしめ、ついで得られた水素化製品を回収することとを特徴とする食用油脂の連続選択的水素化法である。

ここに記載した方法は一般に食用油脂に利用

できる。液状油を部分水素化して液状の硬化油を得る方法は食用油脂の水素化領域で主要部分を占めるので、本発明方法は特にこのような部分水素化に利用できる。従つてこの水素化法は特に部分硬化食用液状油に有用で、この水素化により沃素価(IV)は約10〜約30単位に低下し、水素化に伴なり飽和物の増加は約1.5%未満となり、またトリエンレベルは約3%以下に低下する。このような部分水素化製品のSFIは50°F(10°C)で約5±1未満、70°F(約21°C)で約2±0.5未満、80°F(約26.5°C)で1.0±0.5未満、及び92°F(約32.5°C)で0+0.2であることが好ましい。"沃素価"という用語は標準テストで行なつた時の食用油又は脂肪の全体の不飽和度の尺度である。大豆油は特に重要な液状植物油であるがIV低下が約15〜約25単位になる迄、部分硬化を行なうことにより、約6%未満のステアレート及び約3%以下のリノレートを有する製品が得られる。

本発明方法は液状植物油に適用した場合、特に有益であるが、本発明方法の選択性は更に広範な水素化も表わしていることを明白に認識すべきである。従つて本発明方法は以下に示すように、一般に選択的水素化を望む時はいつでも食用油の水素化に用いることができる。

本発明方法は特に液状植物油に利用できる。このような油の例としては大豆油、綿実油、サフラワー油、サフラワー油、菜種油、コーン油、及びヤシ油の液状留分が挙げられる。この方法は大豆油への利用が特に重要である。当該技術分野に精通する者が認識しているように、液状の部分硬化油を得るために部分水素化が特に要求されるので、この作業に適した方法も更に広範な水素化に適しているものと期待されている。従つてここに記載した方法は更に広範な水素化にも適しており、この場合は製品のIVは約70と低くてもよい。こうして水素化可能な油脂としては以上のものの他、それらの部分水素化製品及びヤシ油のような原料も使用でき

る。

この方法で使用される水素化触媒は主として表面積の小さい α -アルミナ上に沈着させた周期律表第Ⅷ族から選ばれた接触的に活性なゼロ価の金属である。 α -アルミナとはX線回折で測定した時の結晶性がASTMファイルNo 10-173で特徴付けられるものに相当するアルミナのことと理解すべきである。ゼロ価の第Ⅷ族金属はこの分野で広く使用されているが、これらは一般に表面積も多孔率も大きい珪藻土、アルミナ等の支持体上に用いられる。本発明ではゼロ価の第Ⅷ族金属を固定床方式で用いる連続水素化は前述のように比較的小さい面積及び多孔率を特徴とする α -アルミナ支持体上でのみ成功し得ることが見出された。特にこの方法の水素化触媒は表面積約10 m^2/g 未満、好ましくは約5 m^2/g 未満の α -アルミナ上に支持した接触的に活性なゼロ価の第Ⅷ族金属を主体とするものである。更に支持体の細孔容積は約0.1 ml/g 未満でなければならないが、約0.05 ml/g

25重量%の範囲に変化し得る。使用する金属は特に特定操作に望まれる選択率や触媒の寿命の程度によつて選択される。周期律表第Ⅷ族から選ばれる金属としては鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、及び白金が挙げられる。これら第Ⅷ族金属の中でもコバルト及びニッケルは水素化触媒の好ましい接触的に活性な成分である。特にニッケルはきわめて好ましい。

本発明方法で使用されるコバルト触媒は通常、支持体上に浸漬した適当なコバルト塩を還元して作られる。このような還元は約400~600℃の温度で水素流により行なうのが最も便利である。他の方法、例えば通常ラネー型ニッケルを作るのに採用されている方法でもよい。この方法で使用されるコバルト触媒のコバルト量は水素化した食用油に対して約0.01~約5%が効果的で、約0.01~約1%の範囲が好ましく、この範囲の下限が特に好ましい。

コバルト触媒を用いる時の水素化条件は水素

の細孔容積を有するものが有利である。本発明に使用される支持体の粗孔容積は支持体の表面積に関連している。従つてここで使用される支持体は更に粗孔容積約0.6 ml/g 未満、好ましくは約0.3 ml/g 以下を有することを特徴としている。細孔容積とは大きさ約117 Å以下の孔の全容積のことであり、また粗孔容積とは大きさ約117 Åを超える孔の全容積のことである。

比較的小さい孔では脂肪材料と関連した輸送問題のため、一定の表面積、細孔及び粗孔容積を有する触媒の水素化選択率は粗孔分布に従つて変化するものと考えられる。特に比較的大きな孔に向かつて曲つて分布していると、選択率は向上すると考えられる。例えば他の変動を一定とすれば、粗孔の90%が約3500 Åを超える支持体を持つた触媒は粗孔の90%が300 Åを超えるが、3500 Åを超える粗孔が10%だけの支持体よりも選択的であると考えられる。

第Ⅷ族金属の濃度はアルミナに対し1~約

圧が大気圧から約200 psigで温度約150~約300℃である。水素化の選択性は温度の上昇及び圧力の低下と共に向上すると思われるので、反応速度に対応してできるだけ高い温度及びできるだけ低い圧力で操作すると多少有利である。操作上は約200~約260℃の温度範囲が好ましい。圧力の好ましい範囲は約25~約160 psigであり、更に好ましい範囲は約50~約100 psigである。

ニッケル触媒を用いる時は水素化は約150~約250℃、好ましくは175~225℃の範囲で行なわれる。水素化は約150 psig程度の圧力で行なうことができる。この水素化は多くの場合、圧力約50 psig未満、好ましくは約5~約45 psigで行なうと多少有利である。

以下の説明は固定床操作に適用できるが、適当な変更によつて膨張床又は流動床操作にも適用できるものと認められる。触媒床の形状はペレット状、粒状、球状、押出物状等であり、反応器は水素雰囲気中、多くの場合、少量の水素

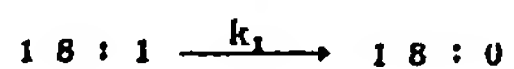
流と共に所望の反応温度に加熱される。所望温度に達した後、食用油脂原料を固定床に流す。油脂の流速は求める水素化の程度によつて約0.2～約20 LHSVでよい。食用油脂が流れ始めた時は所望の圧力が得られるように食用油に水素を混合することが望ましい。多くの場合、過剰の水素を入れ、一部排気することにより圧力を維持すると有利である。反応が進行し、触媒床の活性が低下する時は製品の所望特性を維持するためにLHSV又は温度のいずれかを調節することができる。部分硬化油は更にブレンド、漂白、又は脱臭等の処理に適当な状態で溶出液として回収される。

原料の流れはトリクル(trickle)床操作のように下向き流でも、或いはフラッド(flooded)床操作のように上向き流でもよい。下向き流とは原料が重力によつて流れる、即ちトリクル床操作を意味する。上向き流とはフラッド床操作のように原料を重力に対抗して流すことを意味する。上向き流は一般に水素化選択率に明白な

向上が見られるので、下向き流より好ましいと考えられる。

上向き流方式における選択率向上の理由は明らかではないが、下向き流方式の場合、触媒表面の水素量がフラッド床方式に比べて多過ぎることによるものと考えられる。

ここで用いた選択率の一つの指標は前述のような固体脂肪指数である。多数のサンプルについてSFIのデータを得るには労力や時間がかかる。通常、他でも使用されている選択率の他の信頼できる指標は次の部分的な反応順序(ここでkは指定した水素化工程の速度)からいつそよく理解できる。



$$SLN = k_3 / k_2$$

$$SLO = k_2 / k_1$$

SLNはリノレネートの選択率で、その値が高ければトリエン(trienole)酸を含む不飽和トリグリセリドの還元でジエン(dienole)酸の収率が比較的高いという特徴となる。SLOはリノレートの選択率で、その値が高ければジエン酸を含む不飽和トリグリセリドの還元でモノエン(monoenole)酸の収率が比較的高いという特徴となる。大豆油のような油はトリエン酸もジエン酸も含んでいるので、SLN及びSLOは同時に測定できる。

リノレネート及びリノレートの選択率に関してはここに説明したように、脂肪材料を固定触媒床上に上向きで通す連続水素化法では通常、SLNは約2より大きく、またSLOは10より大きく、一般には約15より大きい。

以下の例は例示の目的だけで本発明を何ら限定するものではない。

例1～4

水素化はいずれも触媒約50mlの固定床を含む従来の反応器中で行なつた。この反応器は原

料を加熱するプレヒーター及び反応帯用ヒーターを持つたものである。これらの例で原料は大豆油であるが、この大豆油は計量ポンプにより上向き流又は下向き流で通した後、プレヒーター段階の前に水素と混合する。いずれの場合も全水素量は過剰に用いた。即ち反応に必要な水素を過剰量反応帯に導入し、且つ一定圧を維持するために過剰の水素は排出した。

水素量はAOCS法CD1-25により測定するか或いは測定した脂肪酸分布から算出した。固体脂肪指数はAOCS法10-57により測定した。脂肪酸分布はAOCS法CE2-6.6により測定した。粗孔容積は米特許第3,158,020号の多孔率メーターを用いてANSI/ASTM D2873-10に記載されたような水銀侵入法により測定した。

いずれのランで用いた触媒も1/16"の球状で表面積3m²/gのα-アルミナに支持した5%ニッケルよりなるものである。この触媒は前記アルミナを硝酸ニッケル6水塩の水溶液と混合し、

混合しながら水を蒸発させ、得られた固体を空气中、450℃で3～4時間焼いた後、この材料を同温度で2～4時間水素中で還元して作った。この α -アルミナは次のような粗孔容積特性(ml/g)を持っていた。117～500 Å, 0.0000; 500～1000 Å, 0.0003; 1000～3500 Å, 0.0000; 3500～17,500 Å, 0.2037; 17,500～58,333 Å, 0.0000。細孔容積は約0.03 ml/g 未満であつた。

二、三の代表的な水素化の結果を表1に示す。各例の期間は4時間間隔に相当する。上向き流水素化で得られた二、三の代表的なサンプルのSFIを表2に示す。SLN, SLOの値はJ. Amer. Oil Chemists Soc., 56, 664.(1979)に記載されるような、米国農務省北方領域研究所によつて提供されたコンピュータプログラムを用いて算出した。

表 1. 大豆油の連続水素化

例 1. 下向き流

期 間	P, H ₂ (psig)	T, (°C)	LHSV	H ₂ 流 SCF/hr	18:3	18:2	18:1	18:0	16:0	IV (計算値)	SLN	SLO
2-4	25	195	6	0.4	4.2	37.6	36.4	10.8	11.1	107.2	1.3	1.9
5-10	10	195	6	0.4	5.0	43.8	32.9	7.4	11.2	117.1	1.5	2.0
11-15	10	210	6	0.4	4.5	43.0	34.1	7.8	10.5	115.6	1.7	2.4
16-19	10	210	8	0.4	5.5	47.1	30.6	6.2	10.5	122.3	1.6	2.5
20-33	10	210	4	0.4	3.9	41.2	36.0	8.3	10.6	112.6	1.8	2.6
34-39	50	195	6	0.4	4.9	44.2	32.0	8.5	10.5	116.9	1.6	1.7
40-45	50	165	6	0.4	5.8	48.1	28.5	6.9	10.7	123.1	1.6	1.4
46-48	10	165	6	0.4	6.4	50.9	27.0	5.1	10.6	128.1	1.7	2.2
49-51	10	165	4	0.4	5.8	49.4	28.9	5.5	10.5	125.4	1.9	2.7
52-54	50	165	4	0.4	5.2	45.5	30.7	8.1	10.5	118.7	1.6	1.6
55-58	50	195	6	0.4	5.3	45.4	30.6	8.3	10.5	118.7	1.5	1.5

例 2. 下向き流

1-10	50	150	6	0.4	4.7	40.2	34.7	9.3	11.2	111.6	1.3	1.9
11-16	50	180	6	0.8	3.5	32.2	37.6	15.5	11.2	97.2	1.2	1.7
19-20	25	180	6	0.8	4.4	42.3	34.3	8.6	10.5	114.1	1.7	2.1
21-24	10	180	6	0.8	5.0	46.4	31.9	6.1	10.7	120.7	1.9	2.8
25-28	10	180	4	0.4	4.4	44.7	33.8	6.5	10.6	118.1	2.0	3.2
29-32	25	180	4	0.4	4.1	42.4	34.9	8.1	10.5	114.2	2.9	2.4
33-35	50	180	4	0.4	3.8	38.6	35.6	11.4	10.5	107.5	1.6	1.8
36-38	50	150	6	0.4	6.1	48.1	28.2	6.8	10.9	123.3	1.3	1.3
39-40	50	180	4	0.4	4.3	41.0	33.9	10.3	10.4	111.5	1.6	1.7
41-44	50	180	3	0.4	3.7	38.4	37.9	10.1	10.5	108.3	1.6	2.3

表 1. 大豆油の連続水素化 (続)

例 3. 上向き流

期 間	P, H ₂ (psig)	T, (°C)	LHSV	H ₂ 流 SCF/hr	18:3	18:2	18:1	18:0	16:0	IV (計算値)	%トランス体	SLN	SLO
1-10	50	195	3	0.4	2.1	40.0	41.9	5.1	10.5	111.4	28.6	3.2	15.9
11-16	50	195	1	0.4	0.1	20.2	59.9	9.5	10.3	86.9	43.0	3.8	10.4
17-22	50	195	.8	0.4	—	14.7	63.0	12.0	10.3	79.6	46.4	3.1	9.5
23-28	50	195	.6	0.4	—	8.1	66.8	14.6	10.5	71.5	44.9	1.9	11.0
29-34	30	195	.5	0.4	0.1	10.6	67.2	11.6	10.4	76.4	45.3	2.4	13.3
35-38	50	210	1	0.4	—	17.4	63.1	9.1	10.5	84.3	47.4	3.3	13.2
39-42	50	210	.6	0.4	—	0.4	68.7	20.4	10.5	59.7	43.3	0.7	25.5
43-56	30	210	.6	0.4	—	10.6	69.7	9.4	10.4	78.2	48.0	2.1	19.2
57-72	30	215	.6	0.4	—	10.6	70.6	8.6	10.3	79.0	50.5	2.1	24.9
73-78	30	220	.6	0.4	—	11.5	70.5	7.7	10.3	80.6	51.9	2.5	29.3
79-82	50	195	1	0.4	0.5	37.4	46.4	5.5	10.5	105.8	45.9	5.3	16.0
83-92	50	225	.6	0.4	0.1	19.7	60.3	9.7	10.2	86.1	51.8	3.7	10.6
93-98	50	235	.6	0.4	0.1	16.2	63.5	9.9	10.3	82.8	51.6	3.1	12.4
99-102	50	195	.6	0.4	—	28.6	54.3	6.8	10.4	92.2	52.9	5.4	13.6

例 4. 上向き流

1-10	50	195	3	0.4	3.0	41.1	41.0	5.0	10.0	114.0	27.7	2.4	65.0
11-16	30	195	.6	0.4	—	16.5	63.0	10.3	10.2	82.7	45.7	3.1	11.5
17-20	30	195	.6	0.1	0.6	27.9	55.0	6.6	10.2	96.6	42.8	3.3	17.2
21-24	30	205	.6	0.4	0.5	13.9	64.2	11.4	10.2	80.4	46.1	1.7	11.4
25-28	30	215	.6	0.4	—	0.6	75.0	14.2	10.2	65.5	46.3	0.8	38.3
29-32	30	195	.6	0.4	—	13.2	66.9	9.9	10.1	80.2	47.1	2.7	15.9
33-39	30	225	.6	0.4	—	0.5	75.1	14.3	10.2	65.3	46.1	0.7	44.3
37-48	30	235	.6	0.4	—	1.9	70.5	15.5	10.4	64.0	45.5	1.1	20.4
49-52	30	195	.6	0.4	—	11.5	68.6	9.3	10.7	78.9	48.2	2.4	17.9
53-62	30	235	.6	0.4	—	6.7	71.7	11.0	10.5	73.5	48.7	1.8	19.8
63-66	30	240	.6	0.4	—	9.4	71.3	9.0	10.4	77.6	51.0	2.2	23.7
67-70	30	245	.6	0.4	—	6.2	73.8	9.8	10.3	74.2	50.2	1.8	26.9
71-74	30	250	.6	0.4	—	3.2	74.9	11.5	10.5	69.8	49.8	1.3	27.6
75-78	30	195	.6	0.4	0.3	20.0	62.7	6.8	10.4	89.1	51.9	2.7	23.1

表 2. 上向き流水素化製品の固体脂肪指数

IV		109	75	69
SFI:	50°F	4.5	52	62
	70°F	1.7	40	41
	80°F	0.6	33	36
	92°F	0	18	22
	104°F(40°C)	0	2.7	6.9

上向き流及び下向き流方式で測定したSLN, SLOの比較によつて明らかなように、水素化を上向き流で行なうと、各種IVレベルに対する連続水素化の遊換率は向上する。

例 5

次のような一般的な方法でコバルト触媒を作つた。支持体として用いる材料を、所望触媒を得るのに充分な量のコバルトを含むCo(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液と混合した。攪拌しながら蒸発により水を除去し、得られた固体を空气中、450℃で約2時間焼いた後、水素流中、450℃で約2時間還元した。

表 3. α-アルミナの性状

α-アルミナ	
見掛けの密度, g/ml	1.4
表面積, ml/g	3
細孔容積 ^a , ml/g	0.03
粗孔容積 ^b , ml/g	0.2

- a. 細孔容積は大きさ約117 Å以下の孔の全容積である。
- b. 粗孔容積はANSI/ASTM D2873-10によつて測定した時の大きさ約117 Åを超える孔の全容積である。

例 6

350 ccの攪拌器付オートクレーブ中で大豆油55 ml及び5%コバルト触媒5 gを用いてバッチ反応を行なつた。窒素で洗浄してから水素を入れ、ついで所望温度に調節した。所望温度に達してから水素圧を調節し、ついで攪拌を開始した。整除できる数(aliquot)の間隔をとり、分析する前にセライトで処理した。220℃、

50~100 psig 水素圧での代表的な結果を表4に示す。

表4. 大豆油のバッチ式還元

IV (計算値)	119.6	107.4
16:0	10.6	11.0
18:0	4.7	5.0
18:1	34.6	45.3
18:2	46.5	37.0
18:3	3.6	1.7

例7及び8

15~約70 mlの触媒の固定床を含む従来の反応器中で水素化を行なった。この反応器は原料を加熱するためのプレヒーター部分及び反応器用ヒーターを持つたものである。これらの例では原料として大豆油を使用した。原料は計量ポンプによつて上向きに入れ、プレヒーター段階の前に水素と混合した。いずれの場合も全水素量は過剰に用いた。即ち反応に必要な水素を過剰量反応器中に導入し、また一定圧を維持するために過剰の水素は排出した。

水素価はAOC S法CD1-25により測定するか、或いは測定した脂肪酸分布から算出した。固体脂肪指数はAOC S法CD10-57により測定した。脂肪酸分布はAOC S法CE2-66により決定した。

(以下余白)

表5. 大豆油の連続水素化

触媒	例	圧力 T.(C)	psig	LHSV	H ₂ /原料 モル/モル	18:3	18:2	18:1	18:0	16:0	IV (計算値)	SLN	SLO
α-アルミナに支持した5%Co	7	223	50	14	4.7	3.6	45.5	35.7	4.8	10.5	118.7	29	154
1/16"	8	220	90	22	8.0	4.3	46.7	33.8	4.7	10.6	121.0		

表6. 部分硬化大豆油のトランス体含有量

触媒	IV	%トランス体
α-アルミナ上に支持した5%Co	123.1	18.4